

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C23C 22/18, 22/36

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/24638**

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

20. Mai 1999 (20.05.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06889

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1998 (30.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 49 508.7

8. November 1997 (08.11.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <RIESOP, Jörg [DE/DE];
Brüsseler Strasse 19, D-50171 Kerpen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE,
HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD,
MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA,
US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: CORROSION PROTECTION FOR GALVANISED AND ALLOY GALVANISED STEEL STRIPS

(54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHUTZ VON VERZINKTEN UND LEGIERUNGSVERZINKTEN STAHLBÄNDERN

(57) Abstract

The invention relates to a method for providing galvanised or alloy galvanised steel strips with corrosion protection, characterised in that the galvanised or alloy galvanised steel strips are brought into contact with an aqueous treatment solution with a pH value of between 1.5 and 3.5, containing 1 to 20 g/l manganese (II) ions and 1 to 150 g/l phosphate ions, and in that the solution is dried without intermediate rinsing. The solution may optionally also contain up to 10 g/l zinc ions, up to 10 g/l nickel ions, up to 20 g/l titanium ions, up to 50 g/l silicon in the form of silicon compounds, up to 30 g/l fluoride ions, up to 150 g/l of one or several polymers or copolymers of polymerisable carboxylic acids chosen from the following: acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid and their esters with alcohols with 1 to 6 C-atoms. The invention also relates to metal strips which have been treated in this way.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die 1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und 1 bis 150 g/l Phosphationen enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet. Fakultativ kann die Lösung zusätzlich enthalten: bis zu 10 g/l Zinkionen, bis zu 10 g/l Nickelionen, bis zu 20 g/l Titanionen, bis zu 50 g/l Silizium in Form von Siliziumverbindungen, bis zu 30 g/l Fluoridionen, bis zu 150 g/l eines oder mehrere Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen. Weiterhin betrifft die Erfindung die entsprechend behandelten Metallbänder.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern"

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern. Das Verfahren bewirkt einerseits einen temporären Korrosionsschutz für Transport- und Lagerzwecke. Der Begriff „temporärer Korrosionsschutz“ ist dabei so zu verstehen, daß die Metalloberflächen für Transport- und Lagerzeiten so lange wirksam vor Korrosion geschützt werden, bis sie mit einer permanenten Korrosionsschutzschicht wie beispielsweise einem Lack überzogen werden. Andererseits dient das erfindungsgemäße Verfahren als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, die unmittelbar nach der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Metalloberflächen erfolgen kann.

Als Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz werden verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlbänder entweder einfach nur eingeölt oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Bei besonders hohen korrosiven Beanspruchungen wie zum Beispiel Schiffstransport in salzhaltiger Seeatmosphäre oder Lagerung in tropischer Umgebung sind diese Maßnahmen jedoch nicht ausreichend. Die beste im Stand der Technik bekannte temporäre Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberflächen mit einer Chrom(III)- und/oder Chrom(VI)-haltigen Schicht mit einer Schichtauflage von in der Regel etwa 5 bis etwa 15 mg/m² Chrom überzogen werden. Wegen der bekannten toxikologischen Probleme von Chromverbindungen ist dieses Verfahren unter den Aspekten des Arbeitsschutzes, der Ökologie und der erforderlichen Entsorgung nachteilig und aufwendig. Außerdem sind chromatierte Bleche für eine später erfolgende Phosphatierung wenig geeignet, da sie einerseits zu einer Chrombelastung der Reinigerlösungen führen und andererseits die Metalloberflächen in der Regel nicht flächendeckend

phosphatierbar sind. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändern. Außerdem ist eine Phosphatierung anlagentechnisch aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach der Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert. Dabei erfolgt die Passivierung häufig mit chromhaltigen Behandlungslösungen, wodurch sich die vorstehend genannten Nachteile der Anwendung chromhaltiger Behandlungslösungen auch hier ergeben.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten und legierungsverzinkten Stahlbändern zur Verfügung zu stellen, das ökologisch weniger problematisch und anlagentechnisch einfacher durchführbar ist als die vorgenannten Korrosionsschutzmaßnahmen. Dieses neue Verfahren soll hinsichtlich Lackierbarkeit bzw. Lackhaftung den herkömmlichen Verfahren mindestens gleichwertig sein, den Korrosionsschutz für Lagerzwecke jedoch noch verbessern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20	g/l Mangan(II)-Ionen und
1 bis 150	g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

Als Substratmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren kommen demnach elektrolytisch verzinkte oder schmelztauchverzinkte Stahlbänder in Frage. Die Stahlbänder können auch legierungsverzinkt sein, d. h., eine elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren aufgebrachte Schicht einer Zinklegierung tragen.

Wichtigste Legierungsbestandteile für Zink sind hierbei Eisen, Nickel und/oder Aluminium. Die Dicke der Zinkschicht bzw. der Zinklegierungsschicht liegt dabei in der Regel im Bereich zwischen etwa 2 und etwa 20 Mikrometer, insbesondere zwischen etwa 5 und etwa 10 Mikrometer.

Die aufgebrachte Behandlungslösung wird ohne Zwischenspülung eingetrocknet. Verfahren dieser Art sind in der Technik unter No-Rinse-Verfahren oder Dry-in-Place-Verfahren bekannt. Dabei können die Behandlungslösungen auf die Metalloberflächen aufgesprüht oder durch Durchführen der Stahlbänder durch das Behandlungsbad aufgebracht werden. Die erwünschte Menge der auf der Metalloberfläche verbleibenden Behandlungslösung, die zu der angestrebten Schichtauflage von 1 bis 5 g/m² führt, kann hierbei durch Abquetschwalzen eingestellt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, die Behandlungslösung durch ein Walzensystem, wie es beispielsweise als „Chemcoater“ bekannt ist direkt in der erwünschten Schichtauflage aufzutragen.

Die Behandlungslösung für das erfindungsgemäße Verfahren enthält 1 bis 150 g/l, vorzugsweise 10 bis 70 g/l Phosphationen. Der Phosphatgehalt wird hierbei als Phosphationen berechnet. Der Fachmann ist sich jedoch bewußt, daß bei dem erfindungsgemäß einzustellenden pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 nur ein sehr geringer Anteil des Phosphats als dreifach negativ geladene Phosphationen vorliegt. Vielmehr stellt sich ein Gleichgewicht aus freier Phosphorsäure, primären und sekundären Phosphationen ein, das von den Säurekonstanten der Phosphorsäure für die verschiedenen Protolysestufen und vom konkret gewählten pH-Wert abhängt. Im gewählten pH-Bereich liegt der größte Anteil des Phosphats als freie Phosphorsäure und als primäre und sekundäre Phosphationen vor.

Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielende Korrosionsschutz kann weiter verbessert werden, wenn die Behandlungslösung zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

bis zu 10 g/l, vorzugsweise zwischen 2 und 4 g/l Zinkionen,
bis zu 10 g/l, vorzugsweise 3 bis 6 g/l Nickelionen,
bis zu 20 g/l, vorzugsweise zwischen 3 und 7 g/l Titanionen, die vorzugsweise als Hexafluorotitanationen eingesetzt werden,
bis zu 50 g/l, vorzugsweise zwischen 15 und 25 g/l Silicium in Form von Siliciumverbindungen wie beispielsweise Hexafluorosilicationen und/oder feindisperse Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 10 µm,
bis zu 30 g/l Fluoridionen, die als freies Fluorid in Form von Flußsäure oder von löslichen Alkalimetall- oder Ammoniumfluoriden oder in Form von Hexafluoroanionen von Titan oder Silicium eingebracht werden können. Freies Fluorid wird, unabhängig davon, ob es als freie Säure oder als lösliches Salz in die Lösung eingebracht wird, bei dem einzustellenden pH-Wert der Behandlungslösung als Gemisch von Flußsäure und freien Fluoridionen vorliegen.

Weiterhin kann die Behandlungslösung bis zu 150 g/l, vorzugsweise zwischen 60 und 125 g/l eines oder mehrerer Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen enthalten. Wenn hierbei allgemein von „Behandlungslösung“ die Rede ist, bedeutet dies, daß die organischen Polymere je nach Typ auch als Suspension in der Wirkstofflösung vorliegen können. Auch hierbei gilt, daß je nach Säurekonstanten der eingesetzten Carbonsäuren diese bei dem jeweils eingestellten pH-Wert der Behandlungslösung als Gemisch aus freien Säuren und aus Säureanionen vorliegen. Besonders bevorzugt ist es, eine oder mehrere polymere Carbonsäuren gemeinsam mit mindestens einer der vorstehend genannten fakultativen Komponenten Zink, Nickel, Titan, Silicium und Fluorid einzusetzen.

Mangan und erwünschtenfalls Zink und Nickel können in Form wasserlöslicher Salze, beispielsweise als Nitrate, in die Behandlungslösung eingebracht werden.

Vorzuziehen ist es jedoch, außer den vorstehend genannten Komponenten keine weiteren Fremdionen in die Behandlungslösung einzubringen. Daher setzt man Mangan, Zink und Nickel vorzugsweise in Form der Oxide oder der Carbonate ein, so daß sie in der Behandlungslösung letztlich als Phosphate vorliegen. Weiterhin ist es bevorzugt, Titan, Silicium und Fluorid in Form der Hexafluorosaure einzusetzen. Allenfalls kann das Silicium in Form feindisperser Kieselsäuren eingebracht werden, die vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 150 bis 250 m²/g haben.

Die Temperatur der Behandlungslösung beim Kontakt mit der Metalloberfläche soll vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis etwa 40 °C liegen. Tieferen Temperaturen verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit und führen zu einem zunehmend schwächeren Korrosionsschutz, höhere Temperaturen verkürzen die Einwirkungszeit durch zu rasches Eintrocknen und sind daher ebenfalls nachteilig. Nach einer Einwirkdauer, die von der Bandgeschwindigkeit, im Falle von Spritz- oder Tauchapplikation von der Länge der Behandlungszone und in jedem Fall von der Strecke zwischen Behandlungszone und Trockeneinrichtung abhängt und die in der Regel zwischen 1 bis 6 Sekunden liegt, wird die Behandlungslösung durch Temperaturerhöhung eingetrocknet. Dies kann dadurch erfolgen, daß man die Metalloberflächen mit Infrarotstrahlung bestrahlt. Einfacher ist es jedoch, die mit der Behandlungslösung benetzten Metallbänder durch einen Trockenofen zu fahren. Dieser soll eine solche Temperatur aufweisen, daß die Objekttemperatur, also die Temperatur der Metalloberfläche, sich im Bereich von etwa 60 bis etwa 120 °C einstellt. Im angelsächsischen Sprachgebrauch wird diese Objekttemperatur auch als „Peak Metal Temperature“ bezeichnet.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Metallband aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl mit einer Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, die dadurch erhältlich ist, daß man das Metallband mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5

in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und

1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

Auch hierfür gilt, daß die Behandlungslösung vorzugsweise eine oder mehrere der vorstehend aufgeführten Komponenten enthält und daß sie in der vorstehend beschriebenen Weise aufgebracht wird. Dabei kann das Metallband oberhalb der Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt wird, eine oder mehrere Lackschichten aufweisen. Diese Lackschichten können beispielsweise durch Pulverlackierung oder im sogenannten „Coil-Coating-Verfahren“ aufgebracht worden sein. Unter „Coil Coating“ versteht man, daß die Lackschicht bzw. die Lackschichten auf die laufenden Metallbänder durch Auftragswalzen aufgetragen und anschließend eingebrannt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wurde an Probeblechen aus schmelztauchverzinktem Stahl erprobt. Da diese mit einem Korrosionsschutzöl bedeckt waren, wurden sie zunächst mit einem handelsüblichen alkalischen Reiniger gereinigt. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens in Bandanlagen kann der Reinigungsschritt jedoch entfallen, wenn das erfindungsgemäße Verfahren unmittelbar auf den Prozeß der Verzinkung bzw. Legierungsverzinkung folgt. Die Behandlungslösungen gemäß Tabelle 1, die eine Temperatur von 20 °C aufwiesen und einen pH-Wert von 3,2 hatten, wurden durch Eintauchen auf die Probebleche aufgebracht und durch Abschleudern bei 550 Umdrehungen pro Minute auf eine Naßfilmdicke von 6 ml/m² eingestellt. Anschließend wurden die benetzten Bleche in einem auf 75 °C

eingestellten Umlufttrockenschrank getrocknet. Trockenschranktemperatur und Trockendauer führten zu einer abgeschätzten „Peak Metal Temperature“ von 70 °C.

Die erfindungsgemäß vorbehandelten Probebleche sowie unbehandelte oder gemäß Stand der Technik chromatierte Vergleichsbleche wurden einem Konstant-Wechselklimatetest nach DIN 50017 und einem Salzsprühtest nach DIN 50021 SS unterzogen. Dabei wurden die Anzahl der Tage registriert, bis die Probebleche einen visuell abgeschätzten Rostgrad 5 erreichten. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 1: Badzusammensetzungen (g/l in vollentsalztem Wasser)

Komponente	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
Mn	3,2	5,4	9	9
Phosphat	6	10	91	91
Zn	-	-	3	3
Ni	-	-	3	3
Ti (als H_2TiF_6)	5	8	-	-
Si (als SiO_2 -Dispersion)	-	-	-	38
Acrylsäure-Polymer	125	75	75	-

Tabelle 2: Konstant-Wechselklimatest nach DIN 50017: Tage bis Rostgrad 5

		behandelt mit Lösung aus			
unbehandelt	chromatiert	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
1	7	>142	>142	>142	>142

Tabelle 3: Salzsprühtest nach DIN 50021 SS: Tage bis Rostgrad 5

		behandelt mit Lösung aus			
unbehandelt	chromatiert	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
<0,5	6	7	7	10	8

Patentansprüche

1. Verfahren zum Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbänder mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und
1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

bis zu 10 g/l Zinkionen,
bis zu 10 g/l Nickelionen,
bis zu 20 g/l Titanionen,
bis zu 50 g/l Silizium in Form von Siliziumverbindungen,
bis zu 30 g/l Fluoridionen,
bis zu 150 g/l eines oder mehrere Polymere oder Copolymere polymerisierbarer Carbonsäuren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung eine Temperatur im Bereich von 20 bis 40 °C aufweist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung nach einer Einwirkdauer von 1 bis 6 Sekunden bei einer Objekttemperatur von 60 bis 120 °C eintrocknet.

5. Metallband aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl mit einer Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht, die dadurch erhältlich ist, daß man das Metallband mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 in Kontakt bringt, die

1 bis 20 g/l Mangan(II)-Ionen und
1 bis 150 g/l Phosphationen

enthält, und die Lösung ohne Zwischenspülung eintrocknet.

6. Metallband nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es oberhalb der Mangan- und Phosphat-haltigen Korrosionsschutzschicht eine oder mehrere Lackschichten aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 98/06889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ⁶:

IPC 6: C23C 22/18, C23C 22/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, EDOC, JAPIO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9617977 A1 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT), 13 June 1996 (13.06.96), page 2, line 30 -page 11, line 29, claims 1,3,4,7, abstract --	1-6
X	WO 9609422 A1(HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 28 March 1996 (28.03.96), page 4 line 14 -page 11, line 17, claims 2-5,11,14, abstract --	1-6
X	US 5427632 A (SHAWN E. DOLAN), 27 June 1995 (27.06.95), column 3, line 60 - column 4, line 12; column 5, line 10 - line 56; column 6, line 55 - column 8, line 68, claim 4, abstract --	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February 1999 (26.02.99)

Date of mailing of the international search report
19 March 1999 (19.03.99)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/06889

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4264378 A (DIETER OPPEN ET AL), 28 April 1981 (28.04.81), column 2, line 35 - column 3, line 21; column 4, line 1 - line 4, claim 1-4, 7,8, abstract --	2
A	US 5378292 A (ROBERT W. MILLER ET AL), 3 January 1995 (03.01.95), column 2, line 60 - column 5, line 55; column 8, line 11 - line 61, abstract --	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 98/06889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9617977 A1	13/06/96	AT 173034 T	15/11/98
		AU 700492 B	07/01/99
		AU 4259996 A	26/06/96
		CA 2207932 A	13/06/96
		CN 1169165 A	31/12/97
		DE 4443882 A	13/06/96
		DE 59504172 D	00/00/00
		EP 0796356 A,B	24/09/97
		JP 10510322 T	06/10/98
WO 9609422 A1	28/03/96	CA 2200893 A	28/03/96
		DE 4433946 A	28/03/96
		EP 0774016 A	21/05/97
		JP 10505881 T	09/06/98
US 5427632 A	27/06/95	AT 163978 T	15/03/98
		BR 9407110 A	27/08/96
		CN 1128053 A	31/07/96
		DE 69408996 D,T	08/10/98
		EP 0713540 A,B	29/05/96
		JP 7145486 A	06/06/95
		SG 52743 A	28/09/98
		US 5449415 A	12/09/95
		WO 9504169 A	09/02/95
		ZA 9405474 A	03/03/95
US 4264378 A	28/04/81	CA 1133362 A	12/10/82
		DE 2905535 A	04/09/80
		EP 0015020 A,B	03/09/80
		GB 2041987 A,B	17/09/80
		JP 1253920 C	12/03/85
		JP 55131176 A	11/10/80
		JP 59031593 B	02/08/84
US 5378292 A	03/01/95	AU 684594 B	18/12/97
		AU 1430395 A	03/07/95
		BR 9408307 A	26/08/97
		CA 2177844 A	22/06/95
		CN 1137297 A	04/12/96
		EP 0804632 A	05/11/97
		JP 9506674 T	30/06/97
		WO 9516805 A	22/06/95
		ZA 9409800 A	21/08/95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06889

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C23C 22/18, C23C 22/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C23C

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPIL, EDOC, JAPIO

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 9617977 A1 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT), 13 Juni 1996 (13.06.96), Seite 2, Zeile 30 - Seite 11, Zeile 29, Ansprüche 1,3,4,7, Zusammenfassung	1-6
X	WO 9609422 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 28 März 1996 (28.03.96), Seite 4, Zeile 14 - Seite 11, Zeile 17, Ansprüche 2-5,11, 14, Zusammenfassung	1-6
X	US 5427632 A (SHAWN E. DOLAN), 27 Juni 1995 (27.06.95), Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 12; Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 56; Spalte 6, Zeile 55 - Spalte 8, Zeile 68, Anspruch 4, Zusammenfassung	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grunde angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungstätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungstätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26 Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19 März 1999 (19.03.99)

Adresse und Postfach des internationalen Recherchenberichts



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

INGRID GRUNDFELT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06889

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4264378 A (DIETER OPPEN ET AL), 28 April 1981 (28.04.81), Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 21; Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 4, Ansprüche 1-4,7,8, Zusammenfassung --	2
A	US 5378292 A (ROBERT W. MILLER ET AL), 3 Januar 1995 (03.01.95), Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 55; Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 61, Zusammenfassung -- -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06889

Im Recherchenbericht angefurtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9617977 A1	13/06/96	AT 173034 T	15/11/98
		AU 700492 B	07/01/99
		AU 4259996 A	26/06/96
		CA 2207932 A	13/06/96
		CN 1169165 A	31/12/97
		DE 4443882 A	13/06/96
		DE 59504172 D	00/00/00
		EP 0796356 A,B	24/09/97
		JP 10510322 T	06/10/98
WO 9609422 A1	28/03/96	CA 2200893 A	28/03/96
		DE 4433946 A	28/03/96
		EP 0774016 A	21/05/97
		JP 10505881 T	09/06/98
US 5427632 A	27/06/95	AT 163978 T	15/03/98
		BR 9407110 A	27/08/96
		CN 1128053 A	31/07/96
		DE 69408996 D,T	08/10/98
		EP 0713540 A,B	29/05/96
		JP 7145486 A	06/06/95
		SG 52743 A	28/09/98
		US 5449415 A	12/09/95
		WO 9504169 A	09/02/95
		ZA 9405474 A	03/03/95
US 4264378 A	28/04/81	CA 1133362 A	12/10/82
		DE 2905535 A	04/09/80
		EP 0015020 A,B	03/09/80
		GB 2041987 A,B	17/09/80
		JP 1253920 C	12/03/85
		JP 55131176 A	11/10/80
		JP 59031593 B	02/08/84
US 5378292 A	03/01/95	AU 684594 B	18/12/97
		AU 1430395 A	03/07/95
		BR 9408307 A	26/08/97
		CA 2177844 A	22/06/95
		CN 1137297 A	04/12/96
		EP 0804632 A	05/11/97
		JP 9506674 T	30/06/97
		WO 9516805 A	22/06/95
		ZA 9409800 A	21/08/95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06889

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4264378 A (DIETER OPPEN ET AL), 28 April 1981 (28.04.81), Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 21; Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 4, Ansprüche 1-4,7,8, Zusammenfassung --	2
A	US 5378292 A (ROBERT W. MILLER ET AL), 3 Januar 1995 (03.01.95), Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 55; Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 61, Zusammenfassung -- -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06889

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9617977 A1	13/06/96	AT 173034 T	15/11/98
		AU 700492 B	07/01/99
		AU 4259996 A	26/06/96
		CA 2207932 A	13/06/96
		CN 1169165 A	31/12/97
		DE 4443882 A	13/06/96
		DE 59504172 D	00/00/00
		EP 0796356 A,B	24/09/97
		JP 10510322 T	06/10/98
WO 9609422 A1	28/03/96	CA 2200893 A	28/03/96
		DE 4433946 A	28/03/96
		EP 0774016 A	21/05/97
		JP 10505881 T	09/06/98
US 5427632 A	27/06/95	AT 163978 T	15/03/98
		BR 9407110 A	27/08/96
		CN 1128053 A	31/07/96
		DE 69408996 D,T	08/10/98
		EP 0713540 A,B	29/05/96
		JP 7145486 A	06/06/95
		SG 52743 A	28/09/98
		US 5449415 A	12/09/95
		WO 9504169 A	09/02/95
		ZA 9405474 A	03/03/95
US 4264378 A	28/04/81	CA 1133362 A	12/10/82
		DE 2905535 A	04/09/80
		EP 0015020 A,B	03/09/80
		GB 2041987 A,B	17/09/80
		JP 1253920 C	12/03/85
		JP 55131176 A	11/10/80
		JP 59031593 B	02/08/84
US 5378292 A	03/01/95	AU 684594 B	18/12/97
		AU 1430395 A	03/07/95
		BR 9408307 A	26/08/97
		CA 2177844 A	22/06/95
		CN 1137297 A	04/12/96
		EP 0804632 A	05/11/97
		JP 9506674 T	30/06/97
		WO 9516805 A	22/06/95
		ZA 9409800 A	21/08/95